

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-238795
(P2003-238795A)

(43)公開日 平成15年8月27日(2003.8.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 08 L 75/00		C 08 L 75/00	4 J 0 0 2
33/14		33/14	4 J 0 3 1
71/02		71/02	4 J 0 4 0
C 09 J 5/00		C 09 J 5/00	
171/02		171/02	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-37215(P2002-37215)

(71)出願人 000105648
コニシ株式会社

(22)出願日 平成14年2月14日(2002.2.14)

大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号

(72)発明者 森 茂樹
埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ
株式会社浦和研究所内

(72)発明者 佐藤 明寛
埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ
株式会社浦和研究所内

(74)代理人 100108693
弁理士 岩井 義夫 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性樹脂組成物とその製造方法並びにそれを用いた接着方法

(57)【要約】

【課題】 各種被着材へのはく離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間(オープンタイム)後の接着強度に優れる硬化性組成物、加えて変成シリコーン樹脂を併用することにより硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法を提供すること。

【解決手段】 (I)主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂(A)
100質量部と、(II)分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上を有するビニル重合体(B)5~500質量部と、要すれば(III)変成シリコーン樹脂(C)5~500質量部を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (I) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂(A) 100質量部と、(II) 分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上とを有するビニル重合体(B) 5~500質量部を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、(III) 变成シリコーン樹脂(C) 5~500質量部を含有することを特徴とする請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 上記シリル化ウレタン系樹脂(A)の存在下に上記ビニル重合体(B)をビニル重合することを特徴とする請求項1に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項4】 上記シリル化ウレタン系樹脂(A)の存在下に上記ビニル重合体(B)をビニル重合して得られた組成物に、上記变成シリコーン樹脂(C)を混合することを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項5】 上記变成シリコーン樹脂(C)の存在下に上記ビニル重合体(B)をビニル重合して得られた組成物に、上記シリル化ウレタン系樹脂(A)を混合することを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項6】 上記シリル化ウレタン系樹脂(A)及び变成シリコーン樹脂(C)の存在下に上記ビニル重合体(B)をビニル重合することを特徴とする請求項2に記載の硬化性組成物の製造方法。

【請求項7】 請求項1又は請求項2に記載の硬化性組成物を被着材の少なくとも一方に塗布し、タックが発現する前に被着材同志を貼り合わせることを特徴とする接着方法。

【請求項8】 請求項1又は請求項2に記載の硬化性組成物を被着材の少なくとも一方に塗布し、タックが発現するまで所定の塗り置き時間を取った後に、被着材同志を貼り合わせることを特徴とする接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種被着材への離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間(オープンタイム)後の接着強度に優れ、加えて硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】イソシアネート基末端のウレタンプレボリマーに、特定置換基を持ったアミノシランを反応させて得た、主鎖がポリオキシアルキレン構造で、反応性珪素基を有するシリル化ウレタン系樹脂は、ウレタン結合

を持つため各種被着材への密着性は良いものの、硬化物の伸びが良好でないという問題点を有する。この問題を解決するために、該シリル化ウレタン系樹脂に分子中に反応性珪素基を有するビニル重合体を組み合わせ、伸びに優れた硬化物を得る手法が考案されている(特願2001-9983号)。しかし、この硬化性組成物においては、塗り置き時間(オープンタイム)後の接着強度が劣り、また、さらに接着性を改善しようとしてビニル重合体に反応性珪素基を大量に導入すると再び硬化物が固くもろくなってしまうという欠点を有している。

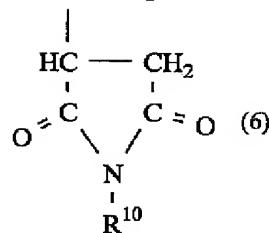
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記硬化性組成物において、特定のビニル重合体を用いることにより、以上の欠点を克服した、各種被着材への離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間(オープンタイム)後の接着強度に優れる硬化性組成物、加えて变成シリコーン樹脂を併用することにより硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物、その製造方法及びそれを用いた接着方法を提供することを課題(目的)とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題(目的)を達成するために、本発明者らは銳意研究を重ねた結果、従来技術の硬化性組成物において、ビニル重合体に①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上を導入することにより接着性・硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間後の接着強度に優れ、さらに变成シリコーン樹脂を併用することによって低粘度の硬化性組成物が得られることを見いだし、本発明を完成させるに至った。

【0005】即ち、本発明は、(I) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂(A) 100質量部と、(II) 分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上とを有するビニル重合体(B) 5~500質量部を含有し、要すれば、さらに(III) 变成シリコーン樹脂(C) 5~500質量部を含有することを特徴とする上記硬化性樹脂組成物である。また、本発明は、上記シリル化ウレタン系樹脂(A)及び/又は变成シリコーン樹脂(C)の存在下に、上記ビニル重合体(B)をビニル重合することを特徴とする上記硬化性樹脂組成物の製造方法である。そして、本発明は、上記硬化性樹脂組成物を被着材の少なくとも一方に塗布し、タックが発現する前に又はタックが発現した後に被着材同志を貼り合わせることを特徴とする接着方法である。



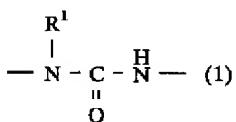
【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の各構成について詳しく説明する。

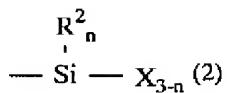
(1) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性珪素基を有し、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂(A)（以下、単にシリル化ウレタン系樹脂(A)ということがある。）について

このシリル化ウレタン系樹脂(A)は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子内に下記一般式(1)で表わされる基及び下記一般式(2)で表される基を有するウレタン系樹脂(A)である。

【化1】



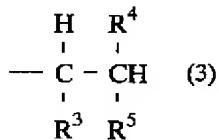
【化2】



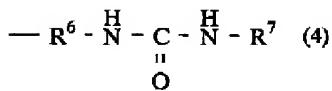
但し、R¹は下記一般式(3)、下記一般式(4)、下記一般式(5)、又は下記一般式(6)で表される基、フェニル基又は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を、R²は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を、Xは水酸基又は加水分解性基を、nは0、1又は2を、それぞれ示す。

【0007】

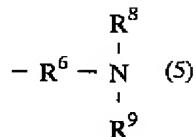
【化3】



【化4】



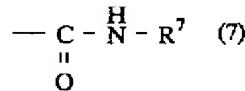
【化5】



【化6】

但し、R³は水素原子又は-COO R¹¹を、R⁴は水素原子又はメチル基を、R⁵は-COO R¹²又はニトリル基を、R⁶は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基を、R⁷は分子量500以下の珪素原子を含んでも良い有機基を、R⁸及びR⁹は上記一般式(3)又は下記一般式(7)で表される基（但し、R⁷は上記と同意義である。）を、R¹⁰はフェニル基、シクロヘキシル基又は炭素数1～20の置換又は非置換の1価の有機基をそれぞれ示し、R¹¹及びR¹²は分子量500以下の有機基を、それぞれ示す。

【化7】



【0008】上記一般式(2)におけるXの加水分解性基としては、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基等が挙げられるが、特にアルコキシ基が好ましい。シリル化ウレタン系樹脂(A)は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子内に水酸基、第一級アミノ基若しくは第二級アミノ基から選ばれる基を1個以上有する化合物（以下、化合物(a)ということがある。）とポリイソシアネート化合物（以下、化合物(b)）いうことがある。）と反応させてウレタンプレポリマーを製造し、更にウレタンプレポリマーと下記一般式(8)で表される化合物（以下、化合物(c)）ということがある。）を反応させることにより製造することができる。（特許第3030020号公報に示される樹脂が含まれる。）

化合物(a)の原料となるポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下、開始剤にモノエポキシド等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては、1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。

【0009】モノエポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等やテトラヒドロフラン等が併用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、金属ポリフィリン触媒が挙げられる。複合金属シアン化合物錯体触媒としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体、エーテル及び／又はアルコール錯体が好ましい。エーテル及び／又はアルコール錯体の組成50は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されて

いるものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グライム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグライム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグライムが特に好ましい。アルコールとしては、例えば特開平4-145123号公報に記載されているものが使用できるが、特にtert-ブタノールが好ましい。

【0010】上記原料ポリオキシアルキレン重合体としては、数平均分子量が500~30,000、特に2,000~20,000のものを使用するのが好ましい。原料ポリオキシアルキレン重合体は官能基数が2以上のものが好ましく、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレン等の共重合物が挙げられる。好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は、2~6価のポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシプロピレンジオールとポリオキシプロピレントリオールである。化合物(a)は市販されており(例えば、P-2000, P-3000:商品名、旭電化工業社製、PML-3005, PML-3010, PML-3012, PML-4002, PML-4010, PML-5005:商品名、旭硝子社製、Sumiphene 3600, Sumiphene 3700, SBU-Polyo 10319:商品名、住友バイエルウレタン社製等)、本発明ではそれらを用いることができる。又、末端に第1級アミノ基をもつポリオキシプロピレン(ジェファーミンD-230, D-400, D-2000:商品名、サンテクノジャパン社製)若しくは第2級アミノ基をもつポリオキシプロピレン(ジェファーミンD-230, D-400, D-2000(同上)と、 α , β -不飽和カルボニル化合物、マレイン酸ジエステル及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法によって得ることができる。)を用いることができる。

【0011】化合物(b)としては、ジイソシアネート化合物、ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物、その他等が挙げられる。ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ジイソシアネート化合物:トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートメチルカプロエート等。

【0012】脂環式ジイソシアネート化合物:1,3-

シクロベンテンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアネートメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。芳香脂肪族ジイソシアネート化合物:1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン、1,3-若しくは1,4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。芳香族ジイソシアネート化合物:m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

ジイソシアネート化合物を除くポリイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

【0013】以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ポリイソシアネート化合物:リジンエステルトリイソシアネート、1,4,8-トリイソシアネートオクタン、1,6,11-トリイソシアネートウンデカン、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-トリイソシアネートヘキサン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン等。

【0014】脂環式ポリイソシアネート化合物:1,3,5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1,3,5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネート-3,3,5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2-(3-イソシアネートプロピル)-2,5-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、2-(3-イソシアネートプロピル)-2,6-ジ(イソシアネートメチル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、5-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、6-(2-イソシアネートエチル)-2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,2,1]ヘプタン、50 5-

-(3-イソシアネートプロピル)-ビシクロ[2,1]ヘプタン等。

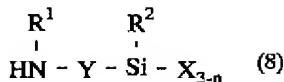
【0015】芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物：1,3,5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

芳香族ポリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートベンゼン、2,4,6-トリイソシアネートトルエン、4,4'-ジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート等。

その他のポリイソシアネート化合物：フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むジイソシアネート類。

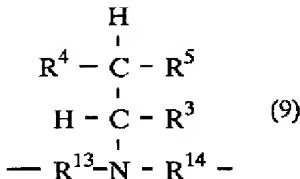
【0016】化合物(c)は、下記一般式(8)で表される化合物である。

【化8】

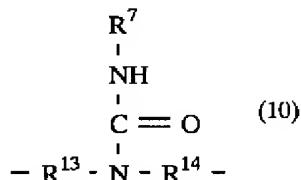


但し、R¹、R²、X及びnは上記の規定と同意義であり、Yは炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基、下記一般式(9)又は下記一般式(10)で表される基を、それぞれ示す。

【化9】



【化10】



但し、R³、R⁴、R⁵及びR⁷は上記の規定と同意義であり、R¹³及びR¹⁴は炭素数1～10個の置換若しくは非置換の2価の有機基を示す。

【0017】化合物(c)の具体例としては、N-フェニル-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-α-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)-α-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-α-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等が挙げられる。

【0018】尚、上記一般式(8)で表される化合物(c)は、以下の(1)～(7)の方法により製造する

こともできる。

(1) R¹が上記一般式(3)で表される基、Yが2価の有機基である化合物

第一級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(d))と、それと化学当量のα,β-不飽和カルボニル化合物(化合物(e))、マレイン酸ジエステル(化合物(f))及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

(2) R¹が上記一般式(3)で示され、Yが上記一般式(9)で示される化合物

第一級アミノ基、第二級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(g))と、化合物(g)中の第一級アミノ基及び第二級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させた後、化合物(g)中の第二級アミノ基と化学当量の式R⁷NCO(R⁷は上記と同意義)で表されるモノイソシアネート化合物(化合物(h))を反応させる方法

(4) R¹が上記一般式(4)で示され、Yが2価の有機基である化合物

【0019】(3) R¹が上記一般式(3)で示され、Yが上記一般式(10)で示される化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させた後、化合物(g)中の第二級アミノ基と化学当量の式R⁷NCO(R⁷は上記と同意義)で表されるモノイソシアネート化合物(化合物(h))を反応させる方法

(5) R¹が上記一般式(5)で示され、Yが2価の有機基である化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(h)とを反応させる方法

【0020】(5) R¹が上記一般式(5)で示され、かつ一般式(5)中のR⁸及びR⁹が上記一般式(3)で示され、Yが2価の有機基である化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と2化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

(6) R¹が上記一般式(5)で示され、かつ一般式

(5)中のR⁸が上記一般式(3)で示されR⁹が上記一般式(7)で示され、Yが2価の有機基である化合物化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させた後、この反応により生成した第二級アミノ基と化学当量の化合物(h)を反応させる方法。

(7) R¹が上記一般式(6)で示され、Yが2価の有機基である化合物

化合物(d)と、化合物(d)中の第一級アミノ基と化学当量のマレイミド化合物(化合物(i))とを反応さ

せる方法。

【0021】化合物(d)としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0022】化合物(e)としては、(メタ)アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物等が挙げられる。(メタ)アクリル化合物として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、テープチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレンギリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレンギリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレンギリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチレンギリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレンギリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレンギリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒド、N、N-ジメチルアクリルアミド、 γ -オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3、7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亞合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-102、M-111、M-114、M-117、日本化薬社製の商品

名：カヤハード TC110S、R629、R644、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート3700等が挙げられる。

【0023】更に、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレンギリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのグルシジルエーテルに(メタ)アクリレートを付加させたエポキシ(メタ)アクリレート等の多官能性

化合物及び該多官能性化合物の市販品としての、三菱化学社製の商品名：ユピマーUV、SA1002、SA2007、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート700、日本化薬社製の商品名：カヤハード R604、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、HX-620、D-310、D-330、東亞合成化学工業社製の商品名：アロニックスM-210、M-215、M-315、M-325等が挙げられる。

【0024】上記の化合物の他、アルコキシシリル基を有する γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。ビニルケトン化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等が、ビニルアルデヒド化合物としては、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等が、その他の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、N-メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、N、N-ジエチルアクリルアミド、N- γ -オクチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

【0025】上記化合物の他、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物も含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、(メ

11

タ) アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。上記化合物 (e) の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート等が好ましい。この内、速硬化性を付与するにはメチルアクリレート、エチルアクリレートが特に好ましく、柔軟性を付与するには2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレートが特に好ましい。又、化合物 (e) は、1種又は2種以上使用できる。

【0026】化合物 (f) (マレイン酸ジエステル) としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられ、これらは1種又は2種以上使用できる。これらの中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシルが好ましい。又、化合物 (f) は、1種又は2種以上使用できる。

【0027】化合物 (g) としては、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-3-[アミノ(ジプロピレンオキシ)]アミノプロピルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェニルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、この他特殊アミノシランである信越化学工業社製、商品名: KBM6063、X-12-896、KBM576、X-12-565、X-12-580、X-12-5263、KBM6123、X-12-575、X-12-562、X-12-5202、X-12-5204、KBE9703等が挙げられる。上記の化合物 (g) の中でも、反応のし易さ、広く市販され入手の容易さの点から、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシランが好ましい。

【0028】化合物 (h) としては、イソシアヌ酸エチル、イソシアヌ酸n-ヘキシル、イソシアヌ酸n-ドデシル、イソシアヌ酸p-トルエンスルホニル、イソシアヌ酸n-ヘキシル、イソシアヌ酸ベンジル、イソシアヌ酸2-メトキシフェニル等の他、信越化学工業社製商品名: KBM9007 (γ -イソシアネートプロピルトリ

12

メトキシシラン) 等のイソシアネートシラン等が挙げられる。化合物 (i) としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、ヒドロキシフェニルモノマレイミド、N-ラウレルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド等が挙げられる。】上記化合物 (a) と上記化合物 (b) を反応させて、ウレタンプレポリマーとする方法は、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物を反応させてウレタンプレポリマーを製造する通常の方法に準じて行えば良い。又、上記化合物 (c) とウレタンプレポリマーとを反応させて、シリル化ウレタン系樹脂 (A) とする方法は、50~100°Cで、30分間~3時間行えばよい。

【0029】(I I) 分子中に、①反応性珪素基と、これに加えて②(チオ)ウレタン結合、尿素結合、置換尿素結合、マイケル付加反応由来の窒素原子又は硫黄原子の中から選択される一つ以上を有するビニル重合体 (B) (以下、単にビニル重合体 (B) ということがある。) について

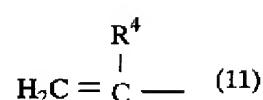
20 このビニル重合体 (B) は、下記 (b-1) / (b-3) の共重合体、(b-2) / (b-3) の共重合体、(b-1) / (b-2) / (b-3) の共重合体の中から選択される一つ以上からなるビニル重合体である。

(b-1) :

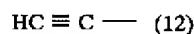
①同一分子内に下記一般式 (11) 又は (12) で示される基及びイソシアネート基を有する化合物と、②下記一般式 (13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19) 又は (20) で示される化合物を反応させて得られる加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物

【0030】

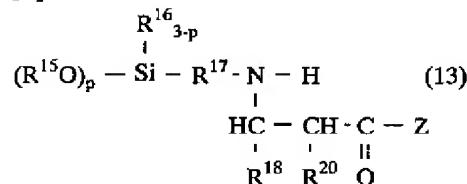
【化11】



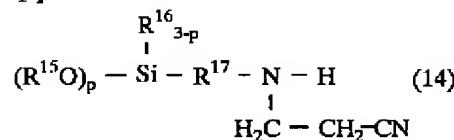
【化12】



【化13】

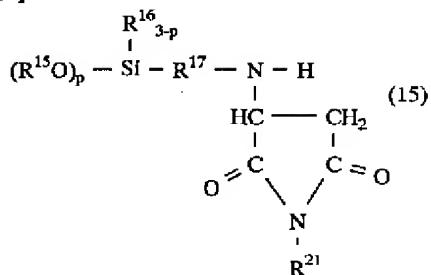


【化14】

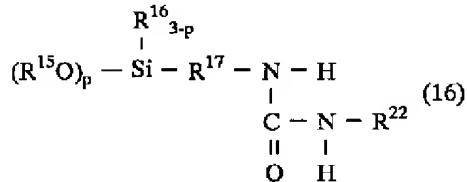


【0031】

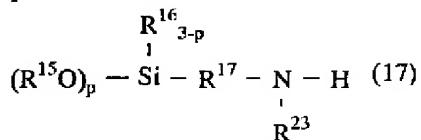
【化15】



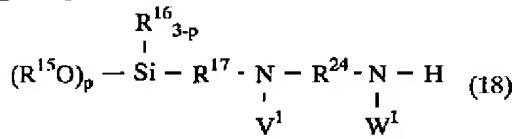
【化16】



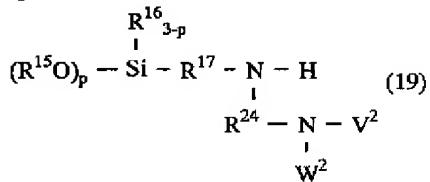
【化17】



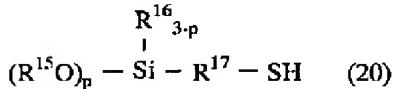
【化18】



【化19】



【化20】

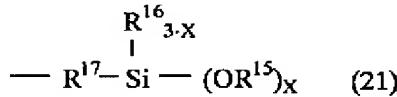


【0032】但し、上記一般式(11)におけるR⁴は上記と同意義であり、上記一般式(13)～(20)におけるR¹⁵は水素原子又は炭素数1～6個のアルキル基を、R¹⁶は水素原子、炭素数1～20個のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、pは1～3の整数を、R¹⁷は炭素数1～10個の側鎖が有っても良いアルキレン基又はアリーレン基を、R¹⁸は水素原子又は式-COOR¹⁹で示される基(R¹⁹は分子量500以下の有機基を示す。)を、R²⁰は水素原子、又はメチル基を、R²¹はフェニル基、シクロヘキシリ基又は炭素数1～20の

置換又は非置換の一価の有機基を、R²²は炭素数1～10個のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、R²³は水素原子、フェニル基又は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の有機基を、R²⁴は分子量500以下の置換又は非置換の二価の有機基をそれぞれ示す。

【0033】又、Zは水素原子、OR²⁵、R²⁵又はNH₂であり、R²⁵は水素原子、分子量500以下の有機基又は下記一般式(21)で示される基を示し、

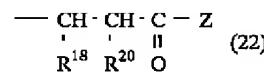
【化21】



(但し、R¹⁵、R¹⁶又はR¹⁷は上記と同意義であり、Xは1～3の整数である。)

【0034】V¹、W¹、V²及びW²は、下記一般式(22)、(23)、(24)又は(25)で示される基をそれぞれ示し、W²は、V²が下記一般式(22)のとき下記一般式(22)、(23)、(24)又は(25)、V²が下記一般式(23)のとき下記一般式(22)、(23)又は(25)、V²が下記一般式(24)のとき下記一般式(22)、(23)又は(24)、V²が下記一般式(25)のとき水素原子をそれぞれ示す。

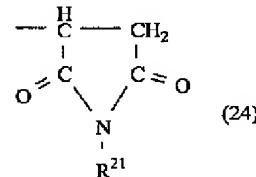
【化22】



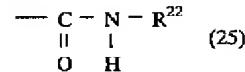
【化23】



【化24】



【化25】

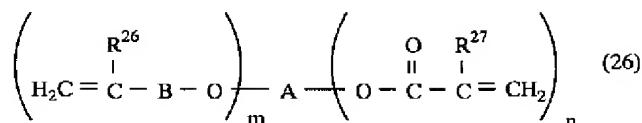


但し、上記一般式(22)、(23)、(24)及び(25)で示される基におけるR¹⁸、R²⁰、R²¹、R²²及びZは上記と同意義である。

【0035】(b-2)：

①下記一般式(26)で示される多価(メタ)アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物と、②上記一般式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)又は(20)で示される化合物を反応させて得られる加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物

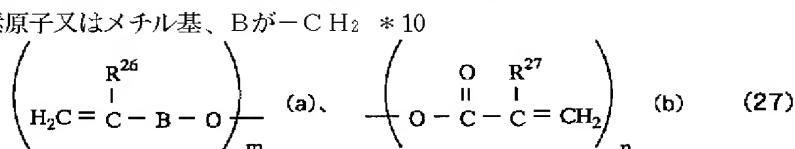
【化26】



但し、Aは分子末端に下記一般式(27)(a)で示される基と他の分子末端に下記一般式(27)(b)で示される基を有する(メタ)アクリル系又はアリル系化合物の残基を、Bは $-CO-$ 又は $-CH_2-$ を、R²⁶はBが $-CO-$ のとき水素原子又はメチル基、Bが $-CH_2-$

*のとき水素原子を、R²⁷は水素原子、炭素数1~10個のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を、m及びnは1~3の整数をそれぞれ示す。

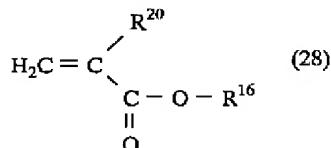
【化27】



但し、上記一般式(27)におけるR²⁶、R²⁷は上記と同意義である。

【0036】(b-3)：下記一般式(28)の構造を有する重合性ビニル基含有化合物

【化28】



但し、上記一般式(28)におけるR²⁰、R¹⁶は上記と同意義である。

【0037】次に、上記(b-1)、(b-2)、(b-3)の夫々について具体例を用いて詳しく説明する。

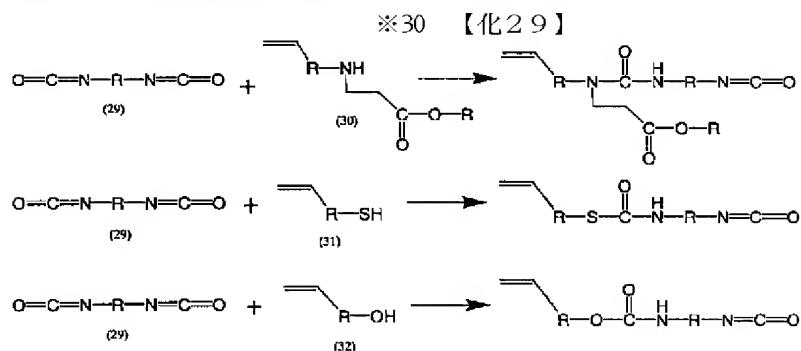
(b-1) 加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物の合成について

*10

※①同一分子内に上記一般式(11)又は(12)で示される基及びイソシアネート基を有する化合物について上記化合物の具体例としては、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、2-メタクリロイロキシエチルイソシアネート等が挙げられ、これらは市販品(例えば、m-TMI:商品名、武田薬品工業社製、カレンズMOI:商品名、昭和電工社製)を用いることができる。《尚、①上記一般式(11)又は(12)で示される基及びイソシアネート基を有する化合物は、例えば以下の合成反応式に示す方法により製造することもできる。(下記の合成反応式における各化合物については、それらに付記された(29)~(32)の数字に基づいて、一般式(29)~(32)で示される化合物と呼ぶ。)

【0038】

【化29】



【0039】上記一般式(29)で示されるジイソシアネート化合物と上記一般式(30)~(32)で示される化合物を反応させる方法は、20~100°Cで1~200時間行われるが、200時間を超えて反応させても何ら問題なく、場合によっては重合禁止剤を存在させてても良い。上記一般式(29)で示されるジイソシアネート化合物としては、前出シリル化ウレタン系樹脂(A)の化合物(b)等があげられる。上記一般式(30)で示される化合物としては、アクリルアミド、アリルアミン、アリルアミンと(メタ)アクリル酸、メタクリル

★酸、アクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルとの反応物等が挙げられる。上記一般式(31)で示される化合物としては、フルフリルメルカプタン、アリルメルカプタン等が挙げられる。

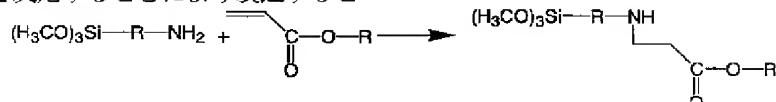
【0040】上記一般式(32)で示される化合物としては、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アクリロイロキシプロピルアクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、N-メチルロールアクリ

ルアミド等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート、アリルアルコール、アリルフェノール、オイグノール、ヒドロキシスチレン、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ベンチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、プロパルギルアルコール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、ウンデシレン酸、アクリル酸、メタクリル酸、2-ブテン酸、フルフリルアルコール、9-デセノール-1,5-ヘキセン-1-オール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。》

【0041】②上記一般式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)又は(20)で示される化合物について

上記一般式(13)で示される化合物について

下記一般式(33)で示される化合物と下記一般式(34)で示される化合物を反応することにより製造すること*

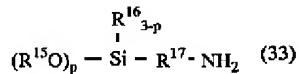


上記一般式(33)で示される化合物としては、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

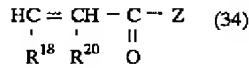
【0043】上記一般式(34)で示される化合物としては、(メタ)アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物、マレイン酸ジエステル等が挙げられる。(メタ)アクリル化合物として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ヘキシリル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシリル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシリル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、

*とができる。但し、下記一般式(33)におけるR¹⁵、R¹⁶、R¹⁷及びp並びに下記一般式(34)におけるR¹⁸、R²⁰及びZは、上記と同意義である。

【化30】



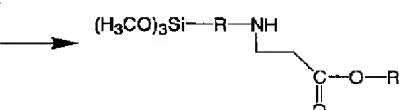
【化31】



上記一般式(33)で示される化合物と上記一般式(34)で示される化合物の反応は、20~100°Cで1~200時間行われる。

【0042】その合成反応式(マイケル付加反応)の一例を示すと以下のようである。

【化32】



※タ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアルデヒド、N,N-ジメチルアクリルアミド、 t -オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N'-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亞合成化学工業社製の商品名:アロニックスM-102, M-111, M-114, M-117、日本化薬社製の商品名:カヤハード TC110S, R629, R644、大阪有機化学社製の商品名:ビスコート3700等が挙げられる。

【0044】上記の化合物の他、アルコキシシリル基を有する γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルジメトキシシラン、 γ -メタ

クリロキシメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシメチルジメトキシシラン等が挙げられる。ビニルケトン化合物としては、ビニルアセトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン等が、ビニアルデヒド化合物としては、アクロレイン、メタクロレイン、クロトンアルデヒド等が、その他の化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、N-メチロールアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロビル]メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N-セオクチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。

【0045】上記化合物の他、その内部に弗素原子、硫黄原子又はリン原子を含む化合物も含まれる。弗素原子を含む化合物としては、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等が、リン原子を含む化合物としては、(メタ)アクリロキシエチルフェニルアシッドホスフェート等が挙げられる。マレイン酸ジエステルとしては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、マレイン酸ジオクチル等が挙げられる。上記一般式(34)で示される化合物は、1種又は2種以上使用できる。

【0046】上記一般式(14)で示される化合物について

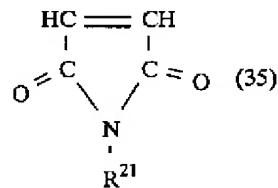
上記一般式(33)で示される化合物とアクリロニトリルを反応することにより製造することができる。両者の反応は、20~100°Cで1~200時間行われる。

上記一般式(15)で示される化合物について

上記一般式(33)で示される化合物と下記一般式(35)で示される化合物を反応することにより製造することができる。下記一般式(35)におけるR²¹は、上記と同意義である。両者の反応は、20~100°Cで1~200時間行われる。

【0047】下記一般式(35)で示される化合物としては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、ヒドロキシフェニルモノマレイミド、N-ラウレルマレイミド、ジエチルフェニルモノマレイミド、N-(2-クロロフェニル)マレイミド等が挙げられる。

【化33】



【0048】上記一般式(16)で示される化合物について

上記一般式(33)で示される化合物と式R²²NCOで示されるモノイソシアネート化合物を反応することにより製造することができる。上記式におけるR¹⁹は、上記と同意義である。両者の反応は、20~100°Cで1~200時間行われる。モノイソシアネート化合物としては、イソシアヌ酸エチル、イソシアヌ酸n-ヘキシル、イソシアヌ酸n-デシル、イソシアヌ酸p-トルエンスルホニル、イソシアヌ酸ベンジル、イソシアヌ酸2-メトキシフェニル等が挙げられる。

【0049】上記一般式(17)で示される化合物について

γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロビルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-ナフチル- γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-(n-ブチル)- γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-エチル- γ -アミノイソブチルトリメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-メチル- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン等が挙げられる。

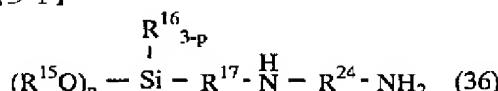
上記一般式(18)及び(19)で示される化合物について

下記一般式(36)で示される化合物と上記一般式(34)で示される化合物、アクリロニトリル、上記一般式

30 (35)で示される化合物又は上記モノイソシアネート化合物を反応することにより製造することができる。該反応は、20~100°Cで1~200時間行われる。

【0050】下記一般式(36)で示される化合物としては、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロビルトリエトキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【化34】



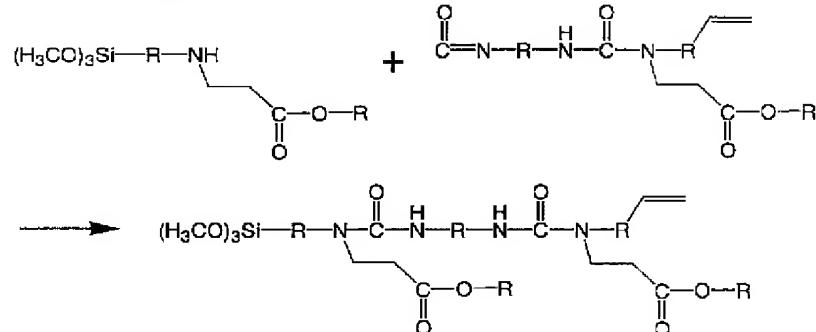
上記一般式(20)で示される化合物について

50 上記一般式(20)で示される化合物としては、 γ -メ

21

ルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 α -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

【0051】③上記①化合物と上記②化合物から (b-*)



【0052】上記一般式(11)又は(12)で示される基及びイソシアネート基を有する化合物(上記①の化合物)と上記一般式(13)～(20)で示される化合物(上記②の化合物)の反応は、20～50℃で1～200時間なされるが、200時間を超えて反応させても何ら問題はない。この際、場合によっては、重合禁止剤を存在させても良い。

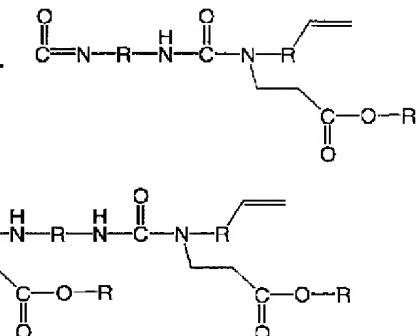
【0053】(b-2) 加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物の合成について

①上記一般式(26)で示される多価(メタ)アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物の具体例としてはブタンジオール、ヘキサンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオール化合物のポリアクリレート若しくはポリメタクリレートであり、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられ、上記ポリオール化合物のポリ※

*1) の合成について

その合成反応式(置換尿素結合の生成)の一例を示すと以下のようにある。

【化35】



※グリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物として市販されている共榮化学社製、商品名:エポキシエステル40EM、70PA、200PA、80MF、300
20 2M、30002A等も使用可能である。

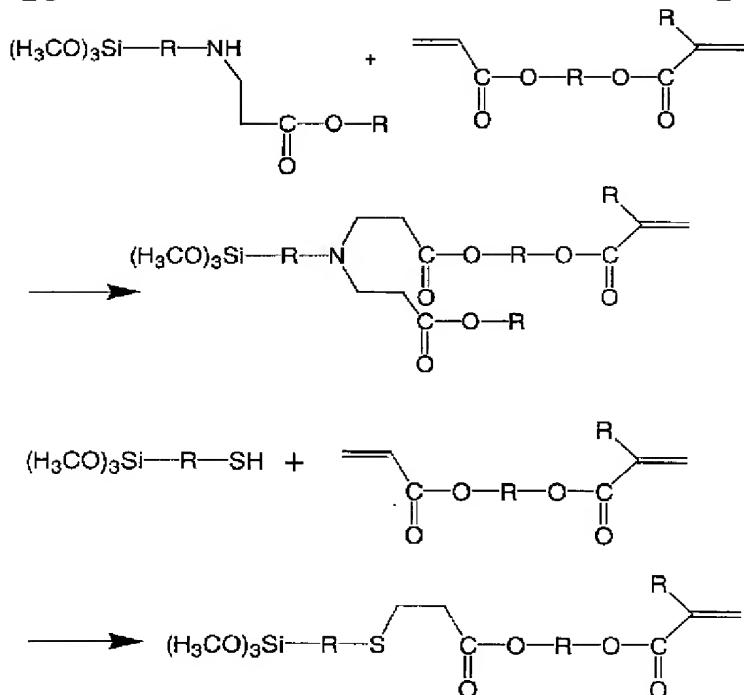
【0054】多価アリル系化合物は、上記多価(メタ)アクリレート系化合物がその両末端等の少なくとも二つの末端が(メタ)アクリロイル基になっているのに対して、一末端が(メタ)アクリロイル基であり、少なくともその他末端がアリル基になっている化合物である。これらの化合物としては、多価(メタ)アクリレート系化合物の上記具体例の一末端の(メタ)アクリロイル基がアリル基になっている化合物が挙げられる。

①上記一般式(26)で示される多価(メタ)アクリレート系化合物又は多価アリル系化合物と②上記一般式(13)、(14)、(15)、(16)、(17)、(18)、(19)又は(20)で示される化合物とを反応させて(b-2)が合成される。

【0055】(b-2)の合成は、上記①の化合物と上記②の化合物を20～50℃で1～200時間反応することによりなされる。反応は200時間を超えて反応させても何ら問題はない。この際、場合によっては、重合禁止剤を存在させても良いその合成反応式(マイケル付加反応)(マイケル付加反応由来の窒素原子、硫黄原子の生成)の一例を示すと以下のようにある。

【0056】

【化36】



【0057】(b-3) 上記一般式(28)の重合性ビニル基含有化合物について

上記重合性ビニル基含有化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステル(以下、これらを(メタ)アクリレートと記す。)等が挙げられる。

【0058】(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロピル(メタ)アクリレート、イソブロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート等アルキル基の炭素数が1~20個のアクリル酸若しくはメタクリル酸のアルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルアクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミノエチルアクリレート、シクロヘキシルアミノエチルメタクリレート、グリジルアクリレート、グリジルメタクリレート、テトラヒドロフランアクリレート、テトラヒドロフランメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、2-*

50 *ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、東亜合成社製商品名：M-110及びM-111、シェル化学社製商品名：ベオバ9及びベオバ10、トリフルオロエチルメタクリレート等が挙げられる。これら重合性ビニル基含有化合物(b-3)は、1種に限らず、2種以上を用いることができる。

【0059】(II) ビニル重合体(B)の合成について

ビニル重合体(B)の重合法は、これら(b-1)~(b-3)モノマーの重合に通常行われているラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等、既知の方法のいずれも採用することができる。特に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-4-トリメトキシシリルペントニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチル-4-メチルジメトキシリルペントニトリル)、和光純薬工業社製商品名：VA-046B、VA-057、VA-061、VA-085、VA-086、VA-096、V-601、V-65及びVAm-110等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、t-アルキルパーオキシエステル、アセチルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシカーボネート等の過酸化物重合開始剤の存在下に行う、ラジカル重合法が好適である。この際、ラウリルメルカプタン、γ-

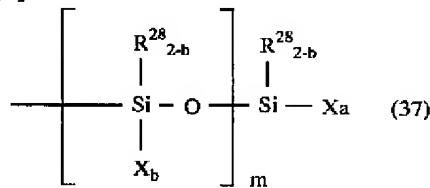
ルカブトプロピルトリメトキシシラン、アーメルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、チオ- β -ナフトル、チオフェノール、n-ブチルメルカブタン、エチルチオグリコレート、イソプロピルメルカブタン、t-ブチルメルカブタン、アーテリメトキシシリルプロピルジスルフィド等の連鎖移動剤の存在下に重合を行うことができる。重合反応は、20~200°C、特に50~150°Cの温度で数時間~数十時間行なうことが好ましい。又、キシレン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の溶媒の存在下に重合を行うことができる。これらの溶媒は、重合終了後、必要に応じて減圧蒸留等の方法で除去してもよく、これらの溶媒を除去しないでウレタン系樹脂(A)と混合して本発明の硬化性樹脂組成物としても良い。

【0060】(III) 变成シリコーン樹脂(C)について

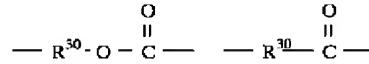
本発明に使用される变成シリコーン樹脂(C)は、分子中に反応性珪素基を有するオキシアルキレン系重合体(ポリエーテル)であり、特公昭45-36319号、同46-12154号、同特開平3-47825号、同平3-72527号、同3-79627号公報等に記載されている重合体(通常、变成シリコーン樹脂と呼ばれている。)である。

【0061】この变成シリコーン樹脂(C)における反応性珪素基は、下記一般式(37)で示されるトリオルガノシロキシ基であり、

【化37】



(式中、Xは水酸基または加水分解性基であり、2個以上存在するとき、それらは、異なっていても、同じであってもよい、R²⁸は炭素数1~20の1価の炭化水素基または(R'')₃-SiO-(R''は炭素数1~20の*



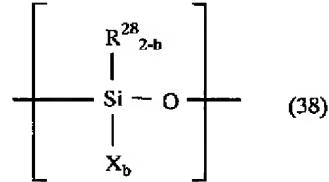
(ここで、R³⁰は同種又は異種の炭素数1~20の2価の炭化水素基)、dは0または1を表わす。)

白金ブラック、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコンプレックス、白金ケトンコンプレックスなどの白金系化合物を触媒として付加反応させる事により製造することができる。

【0063】上記一般式(39)において、R²⁸は炭素数1~20の同種又は異種の1価の炭化水素基、たとえばメチル、エチルなどのアルキル基；シクロヘキシルなどのシクロアルキル基；フェニル基などのアリール基；※50

* 1価の炭化水素基であり、3個のR''は同じであってもよく、異なっていてもよい) それらは同じであってもよく異なっていてもよい、aは0、1、2または3、bは0、1または2を示す。m個の

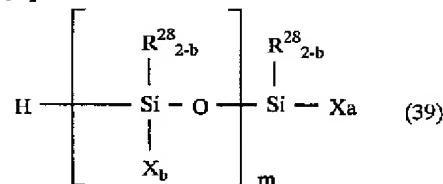
【化38】



におけるbは異なっていてもよい。mは0または1~19の整数を示す。但し、a+Σ b ≥ 1を満足するものとする。

【0062】この様な反応性珪素基を有するオキシアルキレン系重合体(ポリエーテル)は、例えば、下記一般式(39)で示される水素化シリコン化合物と、

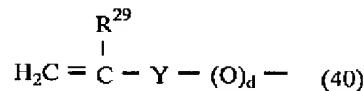
【化39】



(尚、R²⁸、X、a、b、mは上記一般式(37)におけるのと同義である。)

下記一般式(40)で示されるオレフィン基を有するポリエーテルとを、

【化40】



(式中、R²⁹は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基、Yは-R³⁰-、-R³⁰OR³⁰-、下記一般式(41)で示される基である。

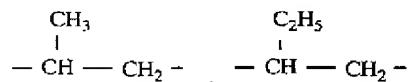
【化41】



40※ベンジル基などのアラルキル基より選ばれ、さらに式(R'')₃-SiO-で示されるトリオルガノシロキシ基も包含する(ここで、R'は炭素数1~20の同種または異種の1価の炭化水素基を示す)。また、上記一般式(39)において、Xはシラノール基又は異種もしくは同種の加水分解可能な基を示すが、ハロゲン基、ハイドライド基、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトイシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ基などが挙げられる。上記一般式(39)で示される水素化シリコン化合物としては、具体的にはトリクロロシラン、メチルジクロロシラ

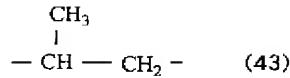
ン、ジメチルクロルシラン、トリメチルシリコシジクロルシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、1,3,3,5,5,7,7-ヘプタメチル-1,1-ジメトキシテトラシロキサンなどのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシラン、トリメチルシリコシメチルアセトキシシランなどのアシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメチルシリコキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジメチルシラン、トリメチルシリコシメチルシラン、1,1-ジメチル-3,3-ジメチルシリコキサンなどのハイドロシラン類；トリ(イソプロペニルオキシ)シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0064】この方法においては、上記一般式(39)の水素化シリコン化合物と上記一般式(40)のオレフィン基を有するポリエーテルとを反応させた後、一部又は全部のX基を更に他の加水分解可能基又は、ヒドロキシル基に変換する事ができる。例えばX基がハロゲン基、ハイドライド基の場合は、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロ*



-CH₂CH₂CH₂CH₂-などが挙げられる。これらの1種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2種類以上の繰り返し単位よりなるポリエーテルも有効に使用される。また、少量の他の单量体単位等が含まれていてもよい。R¹⁸としては、特に下記一般式(43)で示される基が好ましい。

【化43】



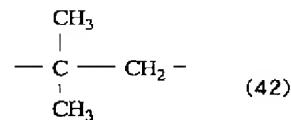
【0066】本発明の硬化性樹脂組成物は、上記シリ化ウレタン系樹脂(A)とビニル重合体(B)、必要により变成シリコーン樹脂(C)を配合することによって得られるが、その配合比率はシリ化ウレタン系樹脂(A)100質量部あたり、ビニル重合体(B)5~50質量部、变成シリコーン樹脂(C)5~500質量部である。好ましくはビニル重合体(B)10~200質量部、变成シリコーン樹脂(C)10~200質量部である。ビニル重合体(B)の割合が500質量部を越えると組成物の粘度が高くなり取り扱いが容易でなくなり、变成シリコーン樹脂(C)の割合が500質量部を越えると十分な接着性が得られない。

【0067】本発明の硬化性樹脂組成物は上記シリ化

*キシリル基などに変換して使用する方が好ましい。上記一般式(40)において、R²⁹は水素原子又は炭化水素基が好ましく、殊に水素原子が好ましい。Zは同種又は異種の炭素数1~20の2価の有機基であるが、炭化水素基およびエーテル結合、エステル結合、ウレタン結合、カーボネート結合を含む炭化水素基が好ましい。特にメチレン基が好ましい。上記一般式(40)で示されるオレフィン基を有するポリエーテルの具体的製造方としては、特開昭54-6097号公報において提示している方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のエポキシ化合物を重合する際に、アリルグリシルエーテル等のオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法等が例示できる。

【0065】本発明で使用するポリエーテルの主鎖は、本質的に一般式-R³⁰-O-(ここで、R³⁰は2価の有機基であるが、その大部分が炭素数1~4の炭化水素基であるとき最も有効である)に示される化学的に結合された繰り返し単位を有するものが好ましい。R³⁰の具体例としては、-CH₂-、下記一般式(42)で示される基、

【化42】



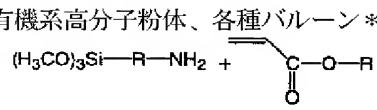
※ウレタン系樹脂(A)とビニル重合体(B)、必要により变成シリコーン樹脂(C)を配合することによって得られる以外に、上記製造法(1)~(4)(請求項3~6)により調製することができる。上記製造法(1)は、シリ化ウレタン系樹脂(A)中でビニル重合体(B)を重合する方法である。上記製造法(2)は、シリ化ウレタン系樹脂(A)中でビニル重合体(B)を重合し、变成シリコーン樹脂(C)を混合することからなる方法である。上記製造法(3)は、变成シリコーン樹脂(C)中でビニル重合体(B)を重合し、シリ化ウレタン系樹脂(A)を混合することからなる方法である。上記製造法(4)は、シリ化ウレタン系樹脂(A)及び变成シリコーン樹脂(C)中でビニル重合体(B)を重合することからなる方法である。上記製造法(1)~(4)(請求項3~6)で行うビニル重合体(B)の重合法は、ビニル重合体(B)を単独に重合する方法と同様にすれば良い。

【0068】本発明の硬化性樹脂組成物は、該硬化性組成物を被着体の少なくとも一方に塗布し、タックが発現する前に被着体同志を貼り合わせるようにして使用できる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、該硬化性組成物を被着体の少なくとも一方に塗布し、タックが発現するまで所定の塗り置き時間(オープンタイム)を取った

後に、被着体同志を貼り合わせるようにして使用できる。後者の方が大きな接着強度が得られる上、貼り合わせ時間（作業時間）が長くとれるので作業効率が向上し、より好ましい。本発明の硬化性樹脂組成物は、上記シリル化ウレタン系樹脂（A）及びビニル重合体（B）、要すれば变成シリコーン樹脂（C）を有効成分とするが、これら有効成分以外に、適宜硬化触媒、充填剤、各種添加剤を含むことができる。

【0069】上記硬化触媒として、有機錫化合物、金属錯体、塩基性化合物、有機燐化合物及び水（空気中の湿気）が使用できる。具体的には、有機錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジバーサテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応生成物、この他、例えばU-303, U-700, U-700ES：商品名、日東化成社製等が挙げられる。金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ビスマス、ビスマスバーサテート等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体等が挙げられる。

【0070】塩基性化合物としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシラン等のアミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類、三共エアプロダクツ社製のDABC-O（登録商標）シリーズ、DABC-O BLシリーズ、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン等の複数の窒素を含む直鎖或いは環状の第三級アミン及び第四級アンモニウム塩等が挙げられる。有機燐化合物としては、モノメチル燐酸、ジ-n-ブチル燐酸、燐酸トリフェニル等が挙げられる。該硬化触媒の配合割合は、硬化性樹脂組成物の有効成分100質量部当たり0.01~10質量部である。充填剤としては、フュームドシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、クレードルタルク、シリカ、有機系高分子粉体、各種パルーン*



【0074】〈合成例2（N H基を有する重合性ビニル化合物の合成（マイケル付加反応））〉エチルアクリレートを100.1 g、アリルアミンを57.1 gの割合で混合して23°C 7日間反応させて反応物2を得た。この反応物2の合成反応（マイケル付加反応）を反応式で示すと以※50

*等が挙げられる。

【0071】各種添加剤としては、可塑剤、添加剤、溶剤、脱水剤等を挙げることができる。上記可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバチン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。上記添加剤としては、老化防止剤、チキソ性付与剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タッキファイア、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ビスフェノールA型やビスフェノールF型等のエポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤としては、特にアミノシランが好ましい。上記溶剤としては、上記硬化性樹脂組成物等と相溶性がよく水分含有量が500 ppm以下であればいずれを用いても良い。上記脱水剤としては、生石灰、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、各種アルキルアルコキシシラン、各種ビニルアルコキシシラン等が挙げられる。

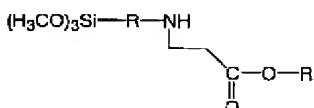
【0072】

【実施例】以下に本発明を実施例1~14を以て詳細に説明するが、本発明がそれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

〈合成例1（N H基を有する加水分解性アルコキシランの合成（マイケル付加反応））〉エチルアクリレートを100.1 g、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシラン（商品名：KBM-902、信越化学工業社製）を163.3 gの割合で窒素雰囲気下混合して23°C 7日間反応させて反応物1-Aを得た。同様に、エチルアクリレートを20.2 g、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシラン（商品名：KBM-603、信越化学工業社製）を222.4 gの割合で窒素雰囲気下混合して23°C 7日間反応させて反応物1-Bを得た。この反応物1-A~Bは、以下の〈合成例4（上記ビニル重合体（B）の（b-1）、（b-2）の合成）〉（表2）で用いられる。

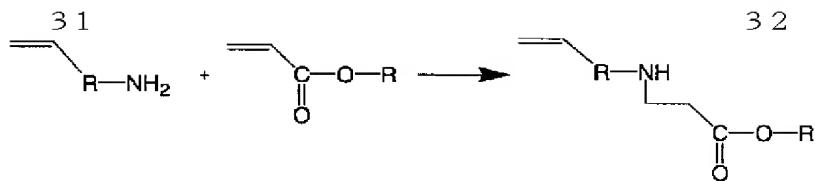
【0073】この反応物1-A~Bの内、反応物1-Bの合成反応（マイケル付加反応）を反応式で示すと以下のようである。

【化44】



※下のようである。この反応物2は、次の〈合成例3（N CO基と置換尿素結合／チオウレタン結合／ウレタン結合のいずれかを有する重合性ビニル化合物の合成）〉（表1）で用いられる。

【化45】



【0075】〈合成例3（NCO基と置換尿素結合／チオウレタン結合／ウレタン結合のいずれかを有する重合性ビニル化合物の合成）〉表1に示す割合で各化合物を窒素雰囲気下で混合して40°Cで7日間反応させて反応*

*物3-A～Dを得た。この反応物3-A～Dは、次の〈合成例4（上記ビニル重合体（B）の（b-1）、（b-2）の合成）〉（表2）で用いられる。

【表1】

表1

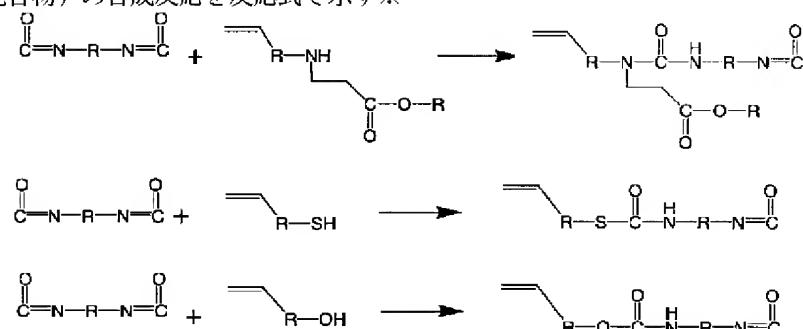
	反応物3-A	反応物3-B	反応物3-C	反応物3-D
アリルアルコール	58.1			
オイゲノール		164.2		
アリルメルカプタン			74.1	
反応物2				157.2
スミジュールT-80(*3)	174.2	174.2	174.2	174.2

*3 商品名：住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート

【0076】この反応物3-A～D（NCO基と置換尿素結合／チオウレタン結合／ウレタン結合のいずれかを有する重合性ビニル化合物）の合成反応を反応式で示す※

※と以下のようにある。

【化46】



【0077】〈合成例4（上記ビニル重合体（B）の（b-1）、（b-2）の合成）〉表2に示す割合で化合物を窒素雰囲気下で混合して反応物4-A～D（上記ビニル重合体（B）の（b-2）に相当する。）は50°Cで7日間反応させ、反応物4-E～J（上記ビニル重合体（B）の（b-1）に相当する。）は40°Cで1日★

30★間反応させて加水分解性珪素基含有不飽和有機化合物を得た。（以下、上記ビニル重合体（B）の（b-1）、（b-2）は、単に（b-1）、（b-2）と表記する。）

【0078】

【表2】

表2

	反応物4-A	反応物4-B	反応物4-C	反応物4-D	反応物4-E
ネオペンチルグリコールジアクリレート	212.0				
1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート		220.3			
ライトエステルG-201P(*4)			214.0		
ライトアクリレート-TMP-A(*5)				296.0	
m-TMI(*6)					201.3
反応物1-A	263.4	263.4			263.4
反応物1-B			422.6	845.2	

	反応物4-F	反応物4-G	反応物4-H	反応物4-I	反応物4-J
カレンズMOI(*7)	155.1				
反応物3-A		232.3			
反応物3-B			338.4		
反応物3-C				248.3	
反応物3-D					331.4
反応物1-A		263.4			263.4
反応物1-B			422.6	422.6	
KBM-903(*8)	221.4				

*4 商品名: 岩谷社化粧社製、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート

*5 商品名：共益社化学社製、トリメチロールプロパンアクリレート

*6 製品名: 戴田製品工業社製、m-インプロペニル- α - α ジメチルベンジルイソシアネート

*7 商品名:昭和電工社製、2-イソシアネートエチルメタクリート

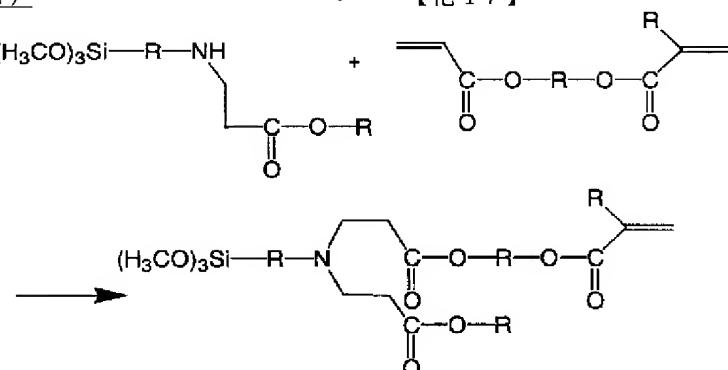
*8:商品名:鐘淵化学工業社製、マークアミノプロピルトリメチキシラン

【0079】この反応物4-A～D (b-2) と反応物4-E～J (b-1) の合成反応を反応式で示すと以下のようである

* 多価アクリレート化合物と NH 基を有する加水分解性アルコキシラン（反応物 1-A、1-B）の反応（マイケル付加反応由来の窒素原子の生成）

反應物4 = A ≈ D (b = 2)

【化47】



【0080】反應物4-E (b=1)

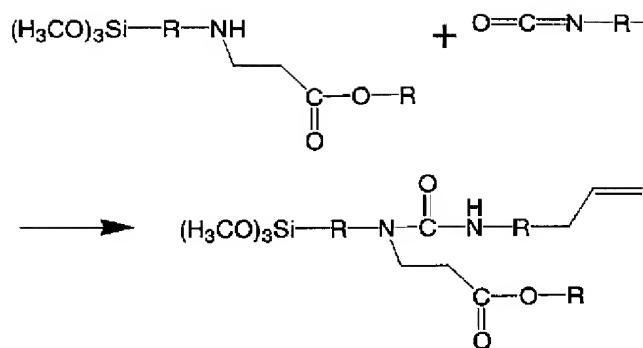
NCO基を有する重合性ビニル化合物(*6)とNH基を有する加水分解性アルコキシシラン(反応物1-A)※40

※の反応（置換尿素結合の生成）

[化48]

35

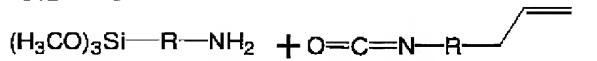
36



【0081】反応物4-F (b-1)

NCO基を有する重合性ビニル化合物(*7)とNH₂基を有する加水分解性アルコキシラン(*8)の反応
(尿素結合の生成)

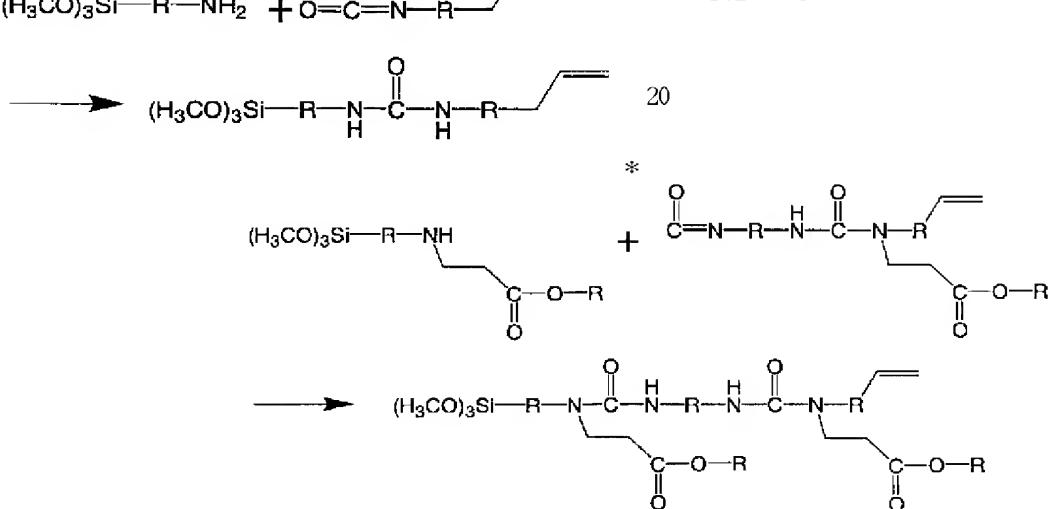
【化49】



* 【0082】反応物4-G~J (b-1)

NCO基を有する重合性ビニル化合物(反応物3-A~D)とNH基を有する加水分解性アルコキシラン(反応物1-A、1-B)の反応(置換尿素結合の生成)
以下にその一例を示す。

【化50】



【0083】〈合成例5(シリル化ウレタン系樹脂(A)の生成)〉数平均分子量4,000のポリオキシプロピレンジオール(商品名:タケラックP-28、武田薬品(株)製)を2000g、トリレンジイソシアネート(商品名:スマジュールT-80、住友バイエルウレタン(株)製)を174.2gの割合で、窒素雰囲気下、攪拌混合しながら90℃で3時間反応させて合成物を得た。さらに、この合成物を1000gと反応物1-A(合成例1)を121.1gの割合で窒素雰囲気下、攪拌混合しながら90℃で1時間反応させて液状のシリル化ウレタン系樹脂合成物(A)を得た。

【0084】(実施例1~14)、(比較例1~4)このシリル化ウレタン系樹脂合成物(A)(表3(1)、(2)では、合成物3と略記する。)を反応溶媒とし、表3(1)、(2)に示す割合の組成物を窒素雰囲気下100℃に加熱した。その際、表3(1)、(2)に示すモノマー混合溶液は5時間かけて滴下を行※

※い、2時間反応させ、硬化性樹脂組成物(実施例1~11、比較例1~3)を得た。尚、表3(1)、(2)中のn-ブチルアクリレート、反応物4-A~D、反応物4-E~Jは、夫々上記ビニル重合体(B)の(b-3)、(b-2)、(b-1)に相当するモノマーであり、又KBM-503はα-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン、ラウリルメルカプタンは連鎖移動剤、AIBNは2,2-アゾビスイソブチロニトリル(重合開始剤)である。さらに、变成シリコーン樹脂(C)(商品名:变成シリコーン樹脂S-203、鐘淵化学工業(株)製)(表3(2)では、S-203と略記する。)を混合して硬化性樹脂組成物(実施例12~14、比較例4)を得た。得られた硬化性樹脂組成物のBS型回転粘度計(23℃、10 rpm)を用いて測定した粘度値を表3(1)、(2)に示す。

【0085】

【表3】

表3 (1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
モノマー混合溶液	反応溶媒樹脂	合成物3	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	n-ブチルアクリレート	480	480	480	480	480	480	480	480	480
	反応物4-A	20								
	反応物4-B		20							
	反応物4-C			20						
	反応物4-D				20					
	反応物4-E					20				
	反応物4-F						20			
	反応物4-G							20		
	反応物4-H								20	
	反応物4-I									20
	反応物4-J									
	KBM-503									
	ラウリルメルカプタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	AIBN	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	粘度(mPa·s)	55	58	65	52	55	50	55	55	80

【0086】

* * 【表4】

表3 (2)

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
モノマー混合溶液	反応溶媒樹脂	合成物3	1000	1000	500	500	500	1000	1000	500
	S-203								1000	
	n-ブチルアクリレート	480	480	480	480	400	480	400	480	400
	反応物4-A		10							
	反応物4-B			20						
	反応物4-C				10					
	反応物4-D					100				
	反応物4-E									
	反応物4-F									
	反応物4-G									
	反応物4-H									
	反応物4-I									
	反応物4-J	20								
	KBM-503		10		10		20	100	20	100
	ラウリルメルカプタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	AIBN	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	混合樹脂	S-203			500	500	500			500
	粘度(mPa·s)	75	88	25	22	28	55	77	22	18

【0087】《接着剤の調製》実施例1～14、比較例1～4の硬化性樹脂組成物のそれぞれ1000gを、炭酸カルシウム（商品名：NS400、日東粉化工業（株）製）500g、処理炭酸カルシウム（商品名：白艶華CCR、白石工業（株）製）500gとともにプラネタリーミキサーに入れて減圧下100°Cで加熱脱水混練し冷却した後に、これに α -アミノプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-903、信越化学工業（株）製）50g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-403、信越化学工業（株）製）30g、有機錫触媒（商品名：Stann No.918、三共有機合成（株）製）5gを添加混練して各接着剤を調製した。

【0088】《接着強さの測定》アサダ材（25mm×100mm）の全面に上記接着剤1gを均一に塗布して※50

※直ちに鋼板を貼り合わせた。同様にABS板（25mm×100mm）の全面に上記接着剤1gを均一に塗布して直ちに鋼板を貼り合わせた。これらの貼り合わせ体を40 23°C・相対湿度60%で7日間養生して、はく離接着強さ（N/25mm）をJIS K 6854に準じて測定した。それらの結果を表4に示した。次に、アサダ材（25mm×100mm）・鋼板（25mm×100mm）のそれぞれの全面に上記接着剤1gを均一に塗布し、同様にABS板（25mm×100mm）・鋼板（25mm×100mm）のそれぞれの全面に上記接着剤1gを均一に塗布し、23°C・相対湿度60%にて30分間放置した後に貼り合わせ体を23°C・相対湿度60%で7日間養生して、はく離接着強さ（N/25mm）をJIS K 6854に準じて測定した。

それらの結果を表4（30分間放置）に示した。

【0089】

*【表5】

表4
表5

ポリマー粘度 (mPa·s)	はく離接着強さ(N/25mm)				
	アサダ/鋼板 (30分間放置)	アサダ/鋼板 (30分間放置)	ABS板/鋼板 (30分間放置)	ABS板/鋼板 (30分間放置)	
実施例1	55	158(CF)	140(CF)	155(CF)	138(CF)
実施例2	56	125(CF)	138(CF)	156(CF)	125(CF)
実施例3	65	114(CF)	125(CF)	152(CF)	143(CF)
実施例4	52	125(CF)	121(CF)	154(CF)	112(CF)
実施例5	55	148(CF)	157(CF)	148(CF)	144(CF)
実施例6	50	154(CF)	122(CF)	149(CF)	150(CF)
実施例7	55	133(CF)	98(CF)	146(CF)	125(CF)
実施例8	55	125(CF)	138(CF)	142(CF)	115(CF)
実施例9	80	133(CF)	110(CF)	125(CF)	125(CF)
実施例10	75	138(CF)	125(CF)	158(CF)	135(CF)
実施例11	68	155(CF)	135(CF)	132(CF)	122(CF)
実施例12	25	117(CF)	124(CF)	114(CF)	104(CF)
実施例13	22	138(CF)	98(CF)	145(CF)	78(CF)
実施例14	28	178(CF)	144(CF)	188(CF)	157(CF)
比較例1	55	158(CF)	25(AF)	128(CF)	44(AF)
比較例2	77	159(CF)	22(AF)	114(CF)	23(AF)
比較例3	22	112(CF)	17(AF)	45(AF)	15(AF)
比較例4	18	48(AF)	15(AF)	14(AF)	17(AF)

表中の()は、破壊状態を示し、CFは接着剤の凝集破壊、

AFは被着剤の界面破壊をそれぞれ示す。

【0090】《初期立ち上がり接着強さの測定》ステンレス板（25mm×100mm）とアサダ材（25mm×100mm）の一方の面（25mm×25mm）または両方の面（25mm×25mm）に上記接着剤（実施例5、14と比較例1、2の接着剤）0.2gを均一に塗布し、23℃・相対湿度60%にて所定時間（0分、30分、10分、30分）オープンタイムを取った後に貼り合わせ※

※せた。これらの貼り合わせ体の張り合させ直後、23℃・相対湿度60%にて5分間養生、及び30分間養生した後の引張りせん断接着強さ（N/cm²）をJIS K 6850に準じて測定を行った。それらの結果を表5に示した。

【0091】

【表6】

表5

両面塗布	オープンタイム0分			オープンタイム5分			オープンタイム30分		
	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後
実施例5	0.2	5.8	12.8	7.56	12.4	55.2	18.89	44.8	68.7
実施例14	0.02	18.6	45.9	12.5	24.8	65.8	15.88	35.8	87.6
比較例1	0.05	3.8	11.5	4.56	7.6	33.5	2.4	3.8	5.52
比較例2	0.02	12.5	55.8	3.21	4.55	5.52	0.25	0.14	0.14

片面塗布	オープンタイム0分			オープンタイム5分			オープンタイム30分		
	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後	貼り合わせ直後	10分後	30分後
実施例5	0.05	6.8	25.8	8.85	12.5	55.8	12.5	18.9	33.5
実施例14	0.01	22.5	55.8	15.8	32.2	45.5	17.8	18.7	19.7
比較例1	0	2.5	8.8	0.25	1.22	2.2	0.22	0.88	0.24
比較例2	0.01	14.8	22.5	0.14	1.04	2	0.17	0.14	0.25

【0092】以上の結果から、本発明の硬化性樹脂組成物は、低粘度で、各種被着材に対するはく離接着性に優れ、特に、オープンタイムを取った後のはく離接着性に優れ、貼り合わせ時間（作業時間）が長いという特性を有することがわかる。

【0093】

★【発明の効果】以上述べたことから明らかのように、本発明によれば、各種被着材へのはく離接着性・密着性と硬化物の伸びに優れ、且つ塗り置き時間（オープンタイム）後の接着強度に優れ、且つ硬化前の粘度が低粘度である硬化性組成物を提供することができるので、産業界へ多大の貢献をすることができる。

フロントページの続き

(51) Int.C1. ⁷	識別記号	F I	アーマコート(参考)
C O 9 J 175/04		C O 9 J 175/04	
183/04		183/04	
// C O 8 G 81/02		C O 8 G 81/02	

(72) 発明者 佐藤 慎一 埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ 株式会社浦和研究所内	F ターム(参考) 4J002 BG07X CK02W CP03Y CP04Y CP06Y GJ00 GJ01 4J031 AA16 AA19 AA20 AA46 AA56 AA59 AB01 AC13 AD01 AD03 AF13 4J040 EF091 EF131 EK031 GA31 PA29
------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

PAT-NO: JP02003238795A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003238795 A
TITLE: CURABLE RESIN COMPOSITION,
MANUFACTURING METHOD,
THEREFOR AND BONDING METHOD
USING THE SAME
PUBN-DATE: August 27, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MORI, SHIGEKI	N/A
SATO, AKIHIRO	N/A
SATO, SHINICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONISHI CO LTD	N/A

APPL-NO: JP2002037215

APPL-DATE: February 14, 2002

INT-CL (IPC): C08L075/00 , C08L033/14 ,
C08L071/02 , C09J005/00 ,
C09J171/02 , C09J175/04 ,
C09J183/04 , C08G081/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a curable resin

composition which is excellent in peeling adhesion/adhesion to various adherends, gives a cured item excellent in elongation, and is excellent in adhesive strength after open time; a curable composition the viscosity before curing of which is low because of further containing a modified silicone resin therein; to provide a manufacturing method therefor; and a bonding method using the same.

SOLUTION: This curable resin composition contains (A) 100 pts.mass silylated urethane resin the main chain of which is a polyoxyalkylene polymer and which has reactive silicon groups at the molecular ends and substituted urea bonds in the molecule, (B) 5-500 pts.mass vinyl polymer having reactive silicon groups and at least one group or atom selected from among a (thio) urethane bond, a urea bond, a substituted urea bond, and a nitrogen or sulfur atom derived from Michael addition reaction, and (C) 5-500 pts.mass modified silicone resin. The manufacturing method therefor and the bonding method using the same are also provided.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO